

PRODUCTION OF POLYMER

Patent Number: JP11080221
Publication date: 1999-03-26
Inventor(s): SAWAMOTO MITSUO; UEGAKITO MASAMI; OKI HIROYUKI
Applicant(s): KURARAY CO LTD
Requested Patent: JP11080221
Application Number: JP19970243210 19970908
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F4/52; C08F2/22; C08F12/12; C08F16/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer efficiently and industrially advantageously by subjecting a substd. styrene compd. or a vinyl ether compd. to cationic polymn. in water in the presence of an emulsifier and a catalyst comprising a specific metal salt which is stable even in the presence of water or an alcohol and can be recovered and recycled after the polymn.

SOLUTION: A substd. styrene compd. represented by the formula (wherein R<1> is a 1-10C hydrocarbon group; and -OR<1> is at the p- or o-position) or a vinyl ether compd. represented by the formula: CH₂=CHOR<2> (wherein R<2> is a 1-10C hydrocarbon group) is subjected to living cationic polymn. in the state of emulsion polymn. in water in the presence of an emulsifier and a catalyst comprising a metal salt represented by the formula: M(R<3> SO₃)₃ (wherein M is a group 3 metal of the periodic table; and R<3> is perfluoroalkyl, perfluoroaryl or trifluoromethylaryl), giving a polymer. The polymer has an easily controllable degree of polymn. and is useful as a high-functionality emulsion responding to external stimuli (e.g. heat or light) with a high sensitivity.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80221

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 4/52
2/22
12/12
16/14

C 0 8 F 4/52
2/22
12/12
16/14

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-243210

(22)出願日

平成9年(1997) 9月8日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 澤本 光男

京都府京都市左京区静海市原町920-23

(72)発明者 上垣外 正己

京都府京都市左京区浄土寺南田町27大文字
ハイツ255

(72)発明者 大木 弘之

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

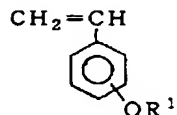
(54)【発明の名称】 重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 p-位またはo-位置換スチレン類化合物またはビニルエーテル類化合物を、水やアルコールの存在下でも安定で、かつ重合後に回収、再利用が可能な触媒を用い、乳化剤の存在下水中でリビングカチオン重合させることにより、上記ビニル化合物の単独重合体あるいは共重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスを効率よく、工業的にも有利に製造する方法を提供すること。

【課題手段】 一般式 (I) または (II)

【化1】



(I)



(式中、 R^1 , R^2 はそれぞれ炭素数1から10の炭化水素を示し、 $-\text{OR}^1$ 基はp-位またはo-位に位置する。)で表される化合物を、一般式 (III)

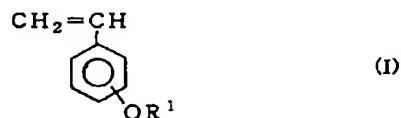


(式中、Mは周期表第3族金属、 R^3 はパーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基またはトリフルオロメチルアリール基を示す。)で表される金属塩、及び乳化剤の存在下、水中でリビングカチオン重合を行う。

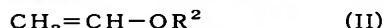
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数1から10の炭化水素を示し、 OR^1 基はp-位またはo-位に位置する。)で表される置換スチレン類化合物の重合体、または一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1から10の炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテル類化合物の重合体を製造するに当たり、一般式 (III)



(式中、Mは周期表第3族金属を示し、 R^3 はパーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基またはトリフルオロメチルアリール基を表す。)で表される金属塩、及び乳化剤の存在下、水中でカチオン重合を行うことを特徴とするビニル重合体の製造方法。

【請求項2】 一般式 (I) で表される置換スチレン類化合物としてp-メトキシスチレンを用い、かつ、一般式 (III) で表される金属塩としてイッテルビウムトリフレートを用いて重合を行うことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 重合形態が乳化重合である請求項1または2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は重合体の製造方法に関し、さらに詳しくはp-位またはo-位置置換スチレン類化合物またはビニルエーテル類化合物の単独重合体、ランダム共重合体あるいはブロック共重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスをリビングカチオン重合により、効率よくかつ工業的にも有利に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ラジカル重合性単量体を水系媒体中で乳化重合することで得られるいわゆる水性エマルジョン、あるいはラテックスは工業的に非常に有用であり、例えば接着剤、シーリング材、塗料、紙加工剤、コーティング剤、建材の地下処理材または仕上げ材、織布や不織布の仕上げ材等の用途に汎用されている。最近では、これらの用途において有機溶剤の揮散による人体への毒性や環境汚染を避けるため有機溶剤を使用しない水系の材料が求められており、上述した水性エマルジョンやラテックスの重要性はますます増大している。しかしながら、従来の乳化重合では使用可能な単量体が塩化ビニル、ジェン類、ビニルエステル類、メタクリレート類、

アクリレート類等のラジカル重合性のものに限定され、また、その重合機構上、構造が高度に制御されたブロック重合体やグラフト重合体、あるいは末端に官能基を導入した重合体、あるいは分子量が精密に制御された重合体などの分子設計が困難であった。

【0003】近年、いわゆるリビングカチオン重合法が見いだされ、温和な条件下で、重合度の制御が容易で、かつ単分散に近い各種ポリビニルエーテル系重合体、ポリスチレン系重合体を得られるようになってきた。また、リビングカチオン重合法により、純度の高いブロック共重合体が容易に得られるようになってきた。さらに、種々の官能基を重合体の末端に効率よく導入できることから、グラフト共重合体、あるいは反応性ブレンド等の高分子反応原料が容易に得られるようになってきた。これらの材料は、高分子材料の高機能化が期待できるため、工業的に非常に有用である。

【0004】従来、リビングカチオン重合としては、例えば(1)HI/I₂系開始剤によるアルケニルエーテルのリビングカチオン重合(特開昭60-228509号公報)、(2)有機アルミニウム化合物とエーテルあるいはエステルとの組み合わせによるアルケニルエーテルのリビングカチオン重合(特開昭61-103654号公報、同62-257910号公報、特開平1-108202号公報、同1-108203号公報)、(3)有機アルミニウム化合物の酸性度と添加剤の塩基性度を制御する第3級アルキルビニルエーテルのリビングカチオン重合(特開平4-318004号公報)などが開示されている。これらの高分子量体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスは従来の乳化重合品では得られない高機能化が期待できるため、工業的に非常に有用である。

【0005】しかしながら、一般に、リビングカチオン重合を行う際に触媒として用いられる化合物は水、メタノールあるいはアミン、ピリジン等の塩基性物質に対する反応性が非常に高いため、重合体を製造する際にこれらの不純物が混入すると、触媒が失活したり、あるいは副反応が生じるなどのために所望の重合体を得ることが困難であるという問題があった。すなわち、これらのリビングカチオン重合を直接水系溶剤中にて乳化状態あるいはマイクロ懸濁状態で行うことは事実上不可能であった。従って、従来公知のリビングカチオン重合で得られる重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスを得るには、リビングカチオン重合に対して不純物である塩基性物質を十分に除去したバルク系にて重合せしめた後、水中に分散あるいは乳化させるか、あるいは不純物を十分に除去した有機溶剤中にて重合せしめ、不要な有機溶剤を除去した後、水中に分散あるいは乳化させる必要があり、工業的に利用するのはコスト的に非常に困難であった。

【0006】さらに、リビング重合系においては、重合

体を1分子製造するためには、重合触媒が1分子あるいはそれに近い量必要であり、また、一般にこれらの触媒には非常に高価な化合物を用いることが多いため、重合体を工業的に製造する際のコストが高くなるのを免れないという欠点があった。これらの問題は、リビングカチオン重合を工業的に利用するうえでの大きな障害となっていることは周知の事実である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、p-位またはo-位置換スチレン類化合物またはビニルエーテル類化合物を、水やアルコールの存在下でも安定で、かつ重合後に回収、再利用が可能な触媒を用い、乳化剤の存在下水中でリビングカチオン重合させることにより、上記ビニル化合物の単独重合体あるいは共重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスを効率よく、工業的にも有利に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前期目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、触媒として特定の金属塩を用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

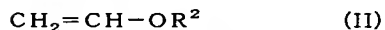
【0009】すなわち、本発明は、一般式 (I)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、 R^1 は炭素数1から10の炭化水素を示し、 $-\text{OR}^1$ 基はp-位またはo-位に位置する。)で表される置換スチレン類化合物の重合体、または一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1から10の炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテル類化合物の重合体を製造するに当たり、一般式 (III)



(式中、Mは周期表第3族金属を示し、 R^3 はパーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基またはトリフルオロメチルアリール基を表す。)で表される金属塩、及び乳化剤の存在下、水中でカチオン重合を行うことを特徴とするビニル重合体の製造方法を提供するものである。

【0012】

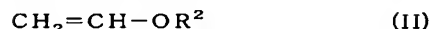
【発明の実施の形態】本発明の方法においては、モノマーとして、一般式 (I)

【0013】

【化3】



【0014】(式中、 R^1 は炭素数1から10の炭化水素を示し、 $-\text{OR}^1$ 基はp-位またはo-位に位置する。)で表されるp-位またはo-位置換スチレン類化合物、または一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1から10の炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテル類化合物が用いられる。上記一般式 (I) および (II) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ酸素原子または窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい直鎖、分岐または環状の炭素数1から10の炭化水素を示す。この炭化水素としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、tert-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基などのアルキル基、3-オキサブチル基、3-オキサペンチル基、3-オキサヘキシル基、3-オキサヘプチル基、3-オキサオクチル基、3-オキサノニル基、3-オキサデシル基、3-オキサウンデシル基、4-オキサペンチル基、4-オキサヘキシル基、4-オキサヘプチル基、4-オキサオクチル基、4-オキサノニル基、4-オキサデシル基、4-オキサウンデシル基、5-オキサヘキシル基、5-オキサヘプチル基、5-オキサオクチル基、5-オキサノニル基、5-オキサデシル基、5-オキサウンデシル基、6-オキサヘプチル基、6-オキサオクチル基、6-オキサノニル基、6-オキサデシル基、6-オキサウンデシル基、7-オキサオクチル基、7-オキサノニル基、7-オキサデシル基、7-オキサウンデシル基、8-オキサノニル基、8-オキサデシル基、8-オキサウンデシル基、9-オキサデシル基、9-オキサウンデシル基、10-オキサウンデシル基、3, 6-ジオキサヘプチル基、3, 6-ジオキサオクチル基、3, 6-ジオキサノニル基、3, 6-ジオキサデシル基、3, 6-ジオキサウンデシル基、3, 6-ジオキサドデシル基、3, 6, 9-トリオキサデシル基、3, 6, 9-トリオキサウンデシル基、3, 6, 9-トリオキサドデシル基、3, 6, 9-トリオキサトリデシル基、3, 6, 9, 12-テトラオキサトリデシル基、3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル基などの酸素含有炭化水素基などが挙げられる。なお、一般式 (I) における $-\text{OR}^1$ の導入位置は、o-位またはp-位である。上記一般式 (I) で表される化合物としては、特にp-メトキシスチレンが好ましい。

【0015】本発明の方法において、リビングカチオン重合の触媒として一般式 (III)



で表される金属塩が用いられる。上記一般式 (III) においては、Mは周期表第3族金属を示し、その具体例としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド系列およびアクチノイド系列の金属が挙げられる。このMで示される金属は一種導入されていてもよく、二種以上導入されていてもよい。一方、 R^3 はパーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基またはトリフルオロメチルアリール基を示す。ここで、パーフルオロアルキル基は炭素数1から10のものが好ましく、また、直鎖状、分岐状のいずれのものであってもよい。このようなものの例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基などが挙げられる。また、パーフルオロアリール基の例としては、ペンタフルオロフェニル基などが、トリフルオロメチルアリール基の例としては、*o*-, *m*-, *p*-トリフルオロメチルフェニル基などが挙げられる。

【0016】上記一般式 (III) で表される金属塩の例としては、イッテルビウムトリフレート、スカンジウムトリフレート、イットリウムトリフレート、ランタニウムトリフレート、セリウムトリフレート、サマリウムトリフレート、イッテルビウムトリス (ノナフルオロブタンスルホネート)、イッテルビウムトリス (ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート)、イッテルビウムトリス (ペンタフルオロベンゼンスルホネート)、イッテルビウムトリス (*m*-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート) などが挙げられるが、これらの中で、特にイッテルビウムトリフレートが好ましい。上記金属塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】この一般式 (III) で表される金属塩は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、周期表第3族金属と一般式 (IV)



(式中 R^3 は前記と同じである。) で表されるスルホン酸とを混合し、加熱することによって容易に製造することができる (テトラヘドロン・レターズ (Tetrahedron Lett.), 第34巻、第3755頁、1993年参照)。金属塩の使用量は特に制限はなく、重合体の所望重合度によって適宜選定されるが、通常は使用するモノマーに対して、0.0001~10モル%の範囲で用いられる。さらに、該金属塩は、必要に応じて助触媒と併用される。この助触媒としては、リビングカチオン重合の助触媒として一般的に用いられる化合物、例えば、アミン類、ピリジン系化合物が好適に用いられるが、特に、トリエチルアミン、ピリジン、2,2-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルピリジン (DTBMP) が好適に用いられる。この助触媒は単独で用いてもよく、2種

以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】本発明において使用される乳化剤は、一般の乳化重合において使用される乳化剤であれば特に限定されず使用可能である。具体的には高級アルコールの硫酸エステル塩 (アルカリ金属塩、アンモニウム塩)、アルキルベンゼンスルホン酸塩 (アルカリ金属塩、アンモニウム塩)、脂肪族スルホン酸塩 (アルカリ金属塩、アンモニウム塩)、脂肪族カルボン酸塩 (アルカリ金属塩、アンモニウム塩)、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤あるいはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤あるいはアルキルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤が1種または2種以上で用いられる。このうち、アルキルアンモニウム塩が特に好ましい。乳化剤の使用量は単量体に対して通常0.1~10重量%、好ましくは0.3~5重量%である。

【0019】本発明で使用される乳化剤は、重合開始前に一括して反応系に添加しても、あるいは重合反応中に分割してもしくは連続して添加しても構わない。重合温度は、使用する金属塩、モノマーおよび添加する乳化剤等の種類により異なるが、通常0℃~95℃の範囲内が好ましく、10℃~30℃の範囲内がより好ましい。また、反応に際しては一定温度で重合を行わせても、または重合の途中で温度を変化させてもよい。重合時間は、使用する金属塩、モノマー、乳化剤、反応温度等により異なるが、通常10分~500時間、より好ましくは50~200時間の範囲である。重合反応は、バッチ式または連続式のどちらの方法でも行うことができる。

【0020】本発明における重合体の製造法においては、乳化重合形態を保持しうる範囲であれば、反応系に適当な有機溶媒を添加 (溶解あるいは分散) させることが可能である。ここで使用される有機溶媒としては例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒; プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、デカン、ヘキサデカン、イソペンタン、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒; 塩化エチレン、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素溶媒; テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類溶媒が挙げられる。これらの有機溶剤は、必要に応じて、単独または2種類以上の組み合わせで用いられる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明は実施例によって何等限定されるものではない。

実施例1

反応は空気下で密封したガラス容器内で行った。容器内

に金属塩としてイッテルビウムトリフレート 1モル/リットル （以下、 M と略記する）水溶液 0.48ミリリットル （以下、 ml と略記する）（ 0.48ミリモル ）および、乳化剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロリドの 1.33M 水溶液 0.12ml を仕込み、そこへ p -メトキシスチレン 0.65ml （ 4.8ミリモル ）、さらに内部標準としてプロモベンゼン 0.15ml を加え、攪拌し乳化させ、 30°C にした後、この混合溶液に 1 -クロロ- 1 -（ p -メトキシフェニル）エタンの 200mM 四塩化炭素溶液 0.48ml （ 0.096ミリモル ）を加えて重合を開始し、 80 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p -メトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 92% であった。また、重合体の分子量をサイズエクスクルージョンクロマトグラフィー（以下 SEC と略記する）法により、クロロホルム中、 40°C で測定し、標準ポリスチレン検量線により求めたところ、数平均分子量（以下、 M_n と略記する）および重量平均分子量と数平均分子量との比（以下、 M_w/M_n と略記する）は、それぞれ 2300 および 1.40 であった。

【0022】実施例2

実施例1において、乳化剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロリドの代わりにドデシルトリメチルアンモニウムブロミドを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を開始し、 105 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p -メトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 95% であった。また、重合体の分子量を SEC 法により、クロロホルム中、 40°C で測定し標準ポリスチレン検量線により求めたところ、 M_n および M_w/M_n は、それぞれ、 2440 および 1.40 であった。

【0023】実施例3

実施例1において、乳化剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロリドの代わりにラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を開始し、 408 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p -メトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 95% であった。また、重合体の分子量を SEC 法により、クロロホルム中、 40°C で測定し標準ポリスチレン検量線により求めたところ、 M_n および M_w/M_n は、それぞれ、 1680 および 1.45 であった。

【0024】実施例4

実施例1において、 1 -クロロ- 1 -（ p -メトキシフェニル）エタンの代わりに 1 -トリフルオロメタンアセトキシ- 1 -（ p -メトキシフェニル）エタンを用いた

以外は、実施例1と同様にして重合を開始し、 170 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p -メトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 71% であった。また、重合体の分子量を SEC 法により、クロロホルム中、 40°C で測定し標準ポリスチレン検量線により求めたところ、 M_n および M_w/M_n は、それぞれ、 2660 および 1.44 であった。

【0025】実施例5

反応は空気下で密封したガラス容器内で行った。容器内に金属塩としてイッテルビウムトリフレート 1M 水溶液 0.48ml （ 0.48ミリモル ）および、乳化剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロリドの 1.33M 水溶液 0.12ml を仕込み、そこへ p - t -ブトキシスチレン 0.90ml （ 4.8ミリモル ）、さらに内部標準としてプロモベンゼン 0.014ml を加え、攪拌し乳化させ、 30°C にした後、この混合溶液に 1 -クロロ- 1 -（ p -メトキシフェニル）エタンの 1.20M 四塩化炭素溶液 0.08ml （ 0.096ミリモル ）を加えて重合を開始し、 80 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p - t -ブトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 91% であった。また、重合体の分子量を SEC 法により、クロロホルム中、 40°C で測定し、標準ポリスチレン検量線により求めたところ、 M_n および M_w/M_n は、それぞれ 2620 および 2.20 であった。

【0026】比較例1

実施例1において、イッテルビウムトリフレートを添加しない点以外は、実施例1と同様にして重合を開始し、 80 時間後に重合を停止した。次に、このようにして得られた反応溶液中の p -メトキシスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準にしてガスクロマトグラフィー法により分析したところ、重合率は 0% であり、重合体は得られなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、 p -位または o -位置換スチレン類化合物あるいはビニルエーテル類化合物の水中でのリビングカチオン重合を達成することにより、同化合物からなる単独重合体あるいは共重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスを容易に得ることができる。さらに、重合触媒として使用した金属塩は、重合終了後に抽出、加熱乾燥する事により再利用可能であり、これにより重合触媒のコストを大幅に低減することが可能である。本発明によって得られた重合体は、従来のリビングカチオン重合で得られる重合体と同様、重合度の制御が容易であり、かつ熱、光等の外部刺激に対する応答が鋭敏であることに特徴があり、従って

これらの重合体を含有する水性エマルジョンあるいはラテックスは高機能性エマルジョンとして各種用途に好適に用いられる。これらの用途として、接着剤、シーリン

グ材、塗料、紙加工剤、コーティング剤、建材の下地処理材または仕上げ材、織布や不織布の仕上げ材等が例示され、工業的な価値が極めて高いものである。